

Solid formulation readily soluble in cold water for simultaneous cleaning and antistatic finishing of lacquered metal - contains alkyl and/or alkenyl sulphate, alcohol polyethylene glycol ether, alk(en)yl (ether) phosphate and electrolyte salt, especially useful on vehicle body or body component

Patent Number : DE19719606

International patents classification : C11D-001/83 C11D-003/02 C11D-001/14 C11D-001/34 C11D-001/72

• Abstract :

DE19719606 A Solid formulations containing (a) alkyl and/or alkenyl sulphate (I), (b) alcohol polyethylene glycol ether (II), (c) alkyl and/or alkenyl (ether) phosphate (III) and (d) electrolyte salt are new.
Preferably components (a), (b) and (c) are of formulae $R1O-SO_3X$ (I), $R2O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (II) and $R4(CH_2CH_2O)_nO-P(O)(O(CH_2CH_2O)_pR6)-O(CH_2CH_2O)_mR5$ (III) respectively; in which R1 = aliphatic alk(en)yl with 6-22, especially 12-18C atoms; X = an alkali(ne earth) metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium; R2 = 6-22C alk(en)yl; n = 1-50; R4 = 4-22C alk(en)yl; R5, R6 = H or R4; and m, n, p = 0-10.
USE - The formulation is used for producing detergents for simultaneous cleaning and antistatic finishing of lacquered metal surfaces (all claimed), especially vehicle bodies and body components.
ADVANTAGE - Lacquered metal surfaces, especially those containing white or red pigments, tend to pick up an electrostatic charge and very soon become dirty again. The present formulation is readily soluble in cold water, has excellent detergent properties, especially for greasy and persistent soil, and gives a soil-inhibiting antistatic finish. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19719606 A1 19981112 DW1998-51 C11D-001/83 5p * AP: 1997DE-1019606 19970509
WO9851766 A1 19981119 DW1999-01 C11D-001/83 Ger AP:
1998WO-EP02598 19980502 DSNW: PL US DSRW: AT BE CH
CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
DE19719606 C2 19990218 DW1999-11 C11D-001/83 AP:
1997DE-1019606 19970509
EP-983330 A1 20000308 DW2000-17 C11D-001/83 Ger FD:
Based on WO9851766 AP: 1998EP-0925521 19980502; 1998WO-
EP02598 19980502 DSR: BE CH DE FR IT LI NL SE
Priority n° : 1997DE-1019606 19970509
Covered countries : 21
Publications count : 4

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(HENK) SIDOBRE-SINNOVA SA
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH
Inventor(s) : DUFAY D; LE HEN FERRENBACH C

• Accession codes :

Accession N° : 1998-596080 [51]
Sec. Acc. n° CPI : C1998-179026

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12B D11-
A01F1 D11-A03A D11-B19 D11-D01 E05-
G09C E05-G09D E10-A09A E10-E04M3
E10-E04M4
Derwent Classes : A25 A97 D25 E19

• Update codes :

Basic update code : 1998-51
Equiv. update code : 1999-01; 1999-11;
2000-17

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 197 19 606 C 2**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 11 D 1/83

⑳ Aktenzeichen: 197 19 606.3-41
㉑ Anmeldetag: 9. 5. 97
㉒ Offenlegungstag: 12. 11. 98
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 2. 99

DE 197 19 606 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber: Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE; Sidobre-Sinnova S.A., Ponthierry, FR	⑦② Erfinder: Le Hen Ferrenbach, Catherine, Meaux, FR; Dufay, Daniel, Courtenay, FR
⑦④ Vertreter: C. Hase und Kollegen, 40589 Düsseldorf	⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 40 01 595 A1 US 39 56 197

- ⑤④ **Feststoffzubereitungen**
⑤⑦ **Feststoffzubereitungen, enthaltend – bezogen auf den
Feststoffanteil –**
(a) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
(b) 1 bis 10 Gew.-% Alkoholpolyethylenglycolether,
(c) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phos-
phate,
(d) 80 bis 90 Gew.-% Elektrolytsalze und
(e) 0 bis 5 Gew.-% organische Builder
mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu
100 Gew.-% ergänzen.

DE 197 19 606 C 2

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft feste, praktisch wasserfreie Zubereitungen mit einer ternären Tensidmischung und Elektrolytsalzen sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Reinigung und antistatischen Ausrüstung von lackierten Metalloberflächen, insbesondere Karosserien und Karosserieteilen.

Stand der Technik

10 In Zeiten gestiegenen ökologischen Bewußtseins verliert die Handwäsche von Kraftfahrzeugen auch für den privaten Fahrzeughalter an Bedeutung, da mit dem Eintrag von ölverschmutztem Abwasser in die Kanalisation eine erhebliche Kontamination der Umwelt verbunden ist. Im Gegenzug nimmt die Wäsche an speziellen Stationen zu, die entweder über abgeschlossene Systeme zum Auffangen des Waschwassers oder spezielle Ölabscheider verfügen. Neben den sogenannten "Waschstraßen", bei denen die Fahrzeuge nacheinander beispielsweise über ein Kettentransportsystem an einer Abfolge von Wasch-, Bürsten- und Trockenstationen vorbeigeführt werden, erleben Selbstbedienungsanlagen besondere Konjunktur, bei denen die Kunden ihre Fahrzeuge mit einem Hochdruckwasserstrahl reinigen können, dem auf Wunsch ein Strom einer wäßrigen Waschmittelzubereitung zugeschaltet werden kann. In diesem Zusammenhang wurde jedoch festgestellt, daß lackierte Metalloberflächen, insbesondere solche, die weiße oder rote Farbstoffpigmente enthalten, die Tendenz zeigen, durch elektrostatische Aufladung Flugstaub anzuziehen und daher sehr rasch wieder zu verschmutzen.

20 Aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-40 01 595 sind Reinigungsmittel u. a. für lackierte Oberflächen von Fahrzeugen bekannt, die Alkylethoxylate, Salze einer Monocarbonsäure, an ionische Tenside wie Alkylsulfate, organische oder anorganische Builderstoffe sowie ggf. weitere Hilfsmittel enthalten. Derartige Reinigungsmittel weisen gute demulgierende Wirkung auf und somit eine verbesserte Ölabscheidung sowie eine gute Reinigungskraft.

25 In der Amerikanischen Patentschrift US 3,956,197 werden pulverförmige Reinigungsmittel offenbart, die sich gut in Wasser auflösen und unter anderem für die Autowäsche geeignet sind. Diese Reinigungsmittel enthalten wasserlösliche alkalische Detergentien wie Natriumcarbonat, organische, wasserunlösliche Flüssigkeiten wie Phosphorsäuretriester, Emulgatoren wie Alkylethoxylate sowie ggf. weitere anionische Tenside wie Natrium-2-Ethylhexylsulfat und ggf. nichtionische Tenside.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, feste Waschmittel zur Verfügung zu stellen, die sich auch in kaltem Wasser leicht lösen, ein ausgezeichnetes Reinigungsvermögen, vorzugsweise für Ölschmutz, aufweisen und gleichzeitig lackierten Metalloberflächen, insbesondere Karosserien und Karosserieteilen, eine antistatische Ausrüstung verleihen, die eine Wiederanschmutzung erschweren.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Feststoffzubereitungen, enthaltend – bezogen auf den Feststoffanteil –

- 40 (a) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
 (b) 1 bis 10 Gew.-% Alkoholpolyethylenglycolether,
 (c) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phosphate,
 (d) 80 bis 90 Gew.-% Elektrolytsalze und
 (e) 0 bis 5 Gew.-% Builder

45 mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch bei niedrigen Temperaturen spontan und vollständig in Wasser auflösen und dann ein Reinigungsmittel ergeben, mit dessen Hilfe man beispielsweise Kraftfahrzeuge, aber auch andere lackierte Metalloberflächen, rasch und effektiv von Fett- und Ölrückständen sowie weitere Verschmutzungen reinigen kann. Gleichzeitig verleihen die Mittel den so behandelten Teilen eine antistatische Ausrüstung, die eine Wiederanschmutzung deutlich erschwert.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

- 55 Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (I) folgen,



- 60 in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Pefroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfatpulver oder -nadeln auf Basis

von C_{16/18}-Talgfettalkoholen bzw. pflanzlichen Fettalkoholen vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkoholpolyethylenglycolether

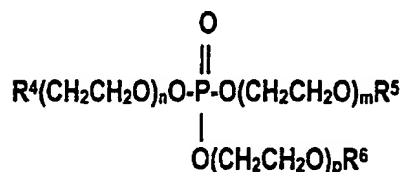
Alkoholpolyethylenglycolether stellen nichtionische Tenside dar, die großtechnisch durch Anlagerung von Ethylenoxid an primäre, lineare oder verzweigte Alkohole hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Alkoholpolyethylenglycolether in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 50 und insbesondere 20 bis 30 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Alkoholpolyglycolether können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Addukten von durchschnittlich 20 bis 30 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholfractionen oder Talgfettalkohol.

Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phosphate

Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phosphate, die häufig auch einfach als Phosphorsäureester bezeichnet werden, stellen anionische Tenside dar, die üblicherweise durch Umsetzung von primären Alkoholen oder deren Ethylenoxidaddukten mit Phosphorpentoxid hergestellt werden und dann als technische Mono-/Di-Gemische mit geringen Anteilen an Triestern anfallen, die der Formel (III) folgen,



in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R⁴ und m, n und p jeweils für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 stehen. Typische Beispiele sind Phosphorsäureester, bei denen sich die Alkoholkomponente von Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen ableiten. In gleicher Weise können Alkyletherphosphate eingesetzt werden, die sich von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an die vorgenannten Alkohole ableiten. Vorzugsweise werden Mono- und/oder Dialkylphosphate auf Basis von technischen Kokosalkoholfractionen mit 8 bis 18 bzw. 12 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Elektrolytsalze

Als Elektrolytsalze, die die Hauptbestandteile der erfindungsgemäßen Mittel darstellen, kommen beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkaliphosphate, -hydrogenphosphate, -carbonate, -hydrogencarbonate, -sulfate, -silicate, -acetate, -citrate und dergleichen in Betracht. Typische Beispiele sind Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Kaliumhydrogenphosphat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Natriummetasilicat, Kaliummetasilicat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Magnesiumacetat, Calciumacetat, Natriumcitrat und/oder Kaliumcitrat. Des weiteren kommen als Elektrolytsalze auch Alumosilicate wie die als Waschmittelbuilder bekannten Zeolithe in Frage.

Organische Builder

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zubereitungen zur weiteren Verbesserung des Ablaufverhaltens an den harten Oberflächen organische Builder, wie beispielsweise Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Nitrilotriacetat (NTA), Citronensäure und dergleichen.

Feststoffzubereitungen

Als optimale haben sich für die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe Zubereitungen erwiesen, die – bezogen auf den Feststoffanteil –

- (a) 2 bis 6 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
 (b) 3 bis 8 Gew.-% Alkoholpolyethylenglycolether,
 (c) 2 bis 4 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phosphate,
 (d) 85 bis 88 Gew.-% Elektrolytsalze und
 (e) 1 bis 2 Gew.-% Builder

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Mittel weisen dabei einen Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und einen pH-Wert im Bereich von 10 bis 12 auf. Die Herstellung der Zubereitungen kann nach bekannten Verfahren erfolgen, d. h. in seiner einfachsten Form werden Pulvergemische mit Schüttgewichten im Bereich von 650 bis 750 g/l in einem Mischer, beispielsweise der Firma Schugi hergestellt. Grundsätzlich können natürlich auch die für die Herstellung von Waschpulvern bekannten Großprozesse herangezogen werden, also beispielsweise die Trocknung von wäßrigen Slurries mit heißen Gasen (Sprühtrocknung) oder überhitztem Wasserdampf (Wasserdampftrocknung) im Gegenstrom, die Agglomeration in der Wirbelschicht (SKET-Granulierung) und dergleichen. Neben den genannten Inhaltsstoffen können die Zubereitungen noch weitere Tenside, beispielsweise Sulfosuccinate, Sorbitanester, Polysorbate, Esterquats oder Betaine sowie gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren, Siliconöle und Guerbetalkohole enthalten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel lösen sich auch in der Kälte leicht in Wasser, reinigen lackierte Metalloberflächen auch von hartnäckig anhaftenden Verschmutzungen und rüsten diese gegen Wiederanschmutzung antistatisch aus. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung für die gleichzeitige Reinigung und antistatische Ausrüstung von lackierten Metalloberflächen, insbesondere von Karosserien und Karosserieteilen.

Beispiele

Zur Bewertung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 1 bis 3 sowie die Vergleichsmischungen V1 bis V3 hinsichtlich ihrer Reinigungsleistung, der antistatischen Ausrüstung und des Ablaufverhaltens beurteilt. Die Beurteilung des Reinigungsvermögens erfolgte dergestalt, daß ein rotlackiertes Blech (10 × 10 cm) mit 5 g Schmieröl bestrichen und dann 20 s mit einer 5 Gew.-%igen wäßrigen Lösung der Testsubstanzen in Form eines scharfen Wasserstrahls ("kärchern") behandelt wurde. Anschließend wurde der Rückstand verascht, ausgewogen und zur ursprünglich aufgetragenen Menge Öl ins Verhältnis gesetzt. Die antistatische Ausrüstung wurde an Hand rotlackierter Bleche über den Weg der Leitfähigkeit bestimmt. Je höher der gefundene Widerstand ist, um so besser ist die antistatische Aufladung und um so geringer ist die Tendenz durch Flugstaub wieder zu verschmutzen. Das Ablaufverhalten wurde subjektiv bestimmt. (+++) steht dabei für sehr rasches, (-) für langsames Abfließen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Feststoffzubereitungen und anwendungstechnische Eigenschaften

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	V1	V2	V3
C _{12/16} -Alkylsulfat-Na-Salz	5,0	5,0	4,0	0	5,0	0
C _{16/18} Talgfattalkohol+25EO	3,0	3,0	4,0	0	0	5,0
Di-2-Ethylhexyl+2EO-phosphat-Na-Salz	1,0	2,0	2,0	5,0	0	0
Natriumtripolyphosphat	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Natriummetasilicat	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Natriumcarbonat	26,0	24,0	24,0	30,0	30,0	30,0
EDTA	-	1,0	1,0	-	-	-
Reinigungsleistung [%]	12	10	10	44	35	37
Leitfähigkeit [mS]	7,7	8,1	8,3	2,3	0,3	0,2
Ablaufverhalten	+	+++	+++	-	-	-

Patentansprüche

1. Feststoffzubereitungen, enthaltend – bezogen auf den Feststoffanteil –
 (a) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenylsulfate,
 (b) 1 bis 10 Gew.-% Alkoholpolyethylenglycolether,

- (c) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phosphate,
 (d) 80 bis 90 Gew.-% Elektrolytsalze und
 (e) 0 bis 5 Gew.-% organische Builder

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (I) enthalten, 5



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. 10

3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Alkoholpolyethylenglycolether der Formel (II) enthalten, 15



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht.

4. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phosphate der Formel (III) enthalten, 20



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^4 und m, n und p jeweils für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 stehen. 30

5. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (d) Alkali- und/oder Erdalkaliphosphate, -hydrogenphosphate, -carbonate, -hydrogencarbonate, -sulfate, -silicate, -acetate und/oder -citrate enthalten.
6. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-% aufweisen. 35
7. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 10 bis 12 aufweisen.
8. Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Waschmitteln für die gleichzeitige Reinigung und antistatische Ausrüstung von lackierten Metalloberflächen. 40

THIS PAGE BLANK (USPTO)